

Математическую модель для реактора идеального вытеснения, использованная при оценке динамической

составляющей ($\frac{dK_o}{dL}$) можно записать как $r_{lim} = \frac{V}{V_o} = C_o \int \frac{dX}{\tau}$

С использованием математического приближения, основанного на динамическом компенсационном эффекте [2] можно подойти к дифференциальному выражению стадии образования ацетальдегида:

$$k_{lim} = (2,30 + \frac{dK_o}{dL} L) \cdot 10^3 e^{\frac{-19050 + \frac{dE}{dL} L}{RT}}$$

Для решения задачи перехода от стационарной кинетической модели к динамической модели, учитывающей иницирование слоя катализатора в проточном реакторе, приближающемся по типу к идеальному вытеснению, необходимо продифференцировать кинетические параметры в иницируемой пероксидом водорода лимитирующей стадии.

Математическое моделирование процесса превращения этанола в дивинил в общем случае должно учитывать систему уравнений с управлением процесса в следующих областях его протекания:

1. Внутркинетическая область, отражающая - механизм итоговых стехиометрических маршрутов в соответствии с кинетической моделью для описания стационарной области протекания реакции без инициатора и при отсутствии кокса
2. Уравнение скорости, учитывающее внутреннюю диффузию через слой кокса, отлагающегося на поверхности катализатора.
3. Внешнекинетическая область учитывает перенос гидроксильных и пероксидных OH и HO_2 радикалов в объеме. При этом уравнения скоростей должны учитывать стадии переноса радикалов из объема на поверхность катализатора и обратно.
4. Выбор оптимальной линейной скорости газового реакционного потока сырья и степени разбавления сырья инертным газом, являющегося носителем инициатора по слою катализатора в реакторе.

Динамические особенности процесса в соответствии с п.п. 1-4, зависят от природы катализатора, наличия инициатора и конструктивных особенностей реактора.

Литература

1. Третьяков В.Ф., Талышинский Р.М., Илолов А.М., Максимов А.Л., Хаджиев С.Н. Иницированное превращение этанола в дивинил по реакции Лебедева // Нефтехимия, 2014, Т.54. – №3, с.195-206.
2. Третьяков В.Ф., Илолов А.М., Талышинский Р.М., Гюльмалиев Э.А. О динамическом компенсационном эффекте в катализе. Нефтегазохимия. 2016. №1. С.34-37.

ИЗУЧЕНИЕ ТРИБОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СМАЗОК НЕФТЯНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Е.В. Киреева, Н.В. Лесик

**Научные руководители – зав. кафедрой, профессор Н.К. Кондрашева, доцент О.В. Зырянова
Санкт-Петербургский горный университет, г. Санкт-Петербург, Россия**

Прилипание, примерзание и смерзание горных пород, кокса, руд черных и цветных металлов осложняет погрузку, транспортировку и разгрузку этих материалов. Особую сложность эти процессы представляют при ведении открытых горных работ в районах с суровыми климатическими условиями [2]. При перевозке полезных ископаемых и рыхлых вскрышных пород в зимний период происходит примерзание горной массы, из-за этого до 50 % массы остается не выгруженной [1]. Второй немаловажной проблемой является пылеобразование на временных забойных автодорогах, так как из-за малого срока службы производить их укрепление экономически нецелесообразно, а также пылеобразование в карьерах и на отвалах горного производства [4]. Для решения этих проблем широко известно применение профилактических средств на основе растворителей и загущающей добавки нефтяного и нефтехимического происхождения [3]. В данной работе рассмотрены профилактические средства на базе высокоароматизированных дисперсионных сред – газойлевых фракций (с пределами выкипания 200-350 °С) термодеструктивных процессов с нефтеперерабатывающего завода, и дисперсной фазы – крекинг-остатка процесса висбрекинга гудрона. Разработанные составы соответствуют разработанным ранее техническим условиям (ТУ) на средства под названием «Ниогрин» для борьбы со смерзанием ТУ 381055-75, зимний аналог ниогрина - «Северин» ТУ 38101863-81, пылесвязывающее средство под названием «Универсин» ТУ 381011142-88.

В работе [5] детально исследованы физико-химические свойства отобранных с различных нефтеперерабатывающих заводов нефтепродуктов и проведен хромато-масс-спектрометрический анализ дистиллятных фракций, на основе которого сделан прогноз формируемых смазывающих свойств разрабатываемых ПС с различной базовой основой из газойлевых фракций и содержанием вводимого в них тяжелого нефтяного остатка. Однако, для успешной разработки, внедрения в производство и применения наиболее эффективных с точки зрения эксплуатационных свойств профилактических средств, необходимо изучение их трибологических характеристик [5]. Как известно, основным показателем стабильности смазки является возможность удержания

защитной плёнки на поверхности металла в условиях воздействия высокой нагрузки и температур. Контактное взаимодействие поверхностей при их относительных перемещениях (трибологические свойства смазок) в основном определяется природой загустителя, а также наличием наполнителей и присадок, улучшающих их эксплуатационные характеристики [2]. Условия работы профилактических смазок против примерзания влажных сыпучих материалов к металлической поверхности транспортного оборудования в значительной степени идентичны с условиями работы смазочных масел, применяемых для смазки трущихся поверхностей [1-3]. Во время реальной эксплуатации граничный слой ПС подвергается напряжению на срез при выгрузке груза из думпкара, полувагона, хоппера или автосамосвала.

Так же во время выемки и погрузки угля ковши экскаваторов подвергаются напряжению на срез при погрузке и выгрузке породы [2].

В данной работе трибологические свойства профилактической смазки оценивались путем замера среднего значения диаметра пятна износа одноразового покрытия; при этом была выявлена зависимость значения диаметра пятна износа от введения в состав испытуемого образца специальной добавки - крекин-остатка. Диаметр пятна износа профилактической смазки оценивался как для базовых компонентов, без добавления КО, так и в смеси с последним. Действие крекин-остатка как противоизносной присадки или модификатора трения (anti - wear additives) обусловлено образованием на обработанных металлических поверхностях различных по химическому составу защитных пленок и улучшением смазывающей способности профилактического средства. Поверхностно-активные компоненты ПС образуют защитную пленку на металлической поверхности транспортного оборудования, поэтому необходимо обеспечить достаточное содержание поверхностно-активных веществ, в качестве которых, как известно, выступают полициклические ароматические углеводороды, смолы и асфальтены в составе профилактической смазки [3,6]. При изучении влияния содержания крекин-остатка на противоизносные свойства лабораторных образцов смазок на базе смеси легких и тяжелых газойлей вторичных процессов установлено, что с ростом концентрации остатка в смеси с растворителем - газойлевыми фракциями наблюдается общая тенденция к снижению диаметра пятна износа, что достаточно хорошо согласуется с известной теорией образования на твердой, в том числе металлической, поверхности граничных слоев из поверхностно активных веществ нефти и нефтяных остатков [3,5,6]. Уменьшение диаметра пятна износа подтвердило эффективность применения остатка в качестве добавки, улучшающей смазывающие характеристики готового средства. Были так же проанализированы диаметры пятна износа базовых компонентов, таких как легкий газойль каталитического крекинга, тяжелый газойль каталитического крекинга, а также легкий и тяжелый газойли замедленного коксования и их смеси 1:1 (см. Рис.). Более низкое значение диаметра пятна износа смеси легкого и тяжелого газойлей замедленного коксования в соотношении 1:1 очевидно обусловлено более высоким содержанием в ней полициклических ароматических углеводородов и смол по сравнению со смесью газойлей каталитического крекинга. Эксперименты проводились на четырехшариковой машине трения в соответствии с ГОСТом 9490-75.

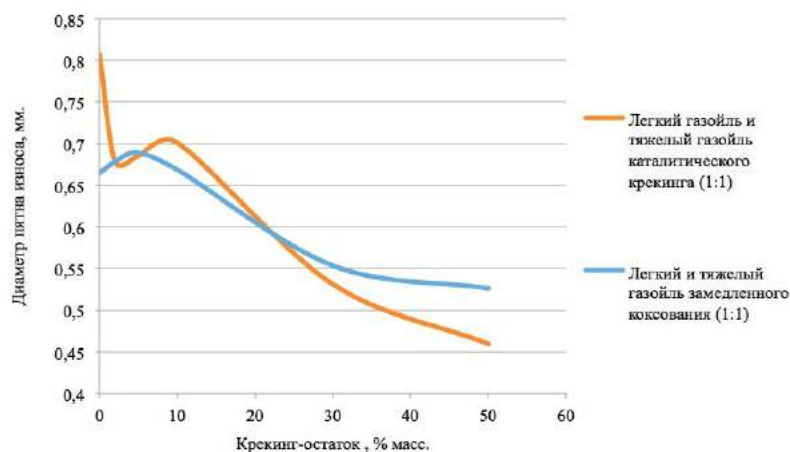


Рис.1. Диаграмма зависимости изменения среднего значения диаметра пятна износа от содержания крекин-остатка в составе смесей.

Как видно из экспериментальных данных, крекин-остаток уже при введении его в количестве 2 % масс. улучшает смазывающие свойства базовых смесей газойлей каталитического крекинга, уменьшая диаметр пятна износа с 0,807 до 0,678 мм, по-видимому, за счет увеличения толщины смазочной пленки на поверхности металла, т.е. граничного слоя, и предотвращения износа трущихся поверхностей. Возрастающее содержание присадки от 2 до 10 % масс. приводит к некоторому увеличению диаметра пятна износа до 0,701 мм, что объясняется, на наш взгляд, протеканием двух конкурирующих прямо противоположных процессов на граничной поверхности раздела «смазка-твердое тело» и в объеме смазки, таких как диспергирование и адсорбция частиц дисперсной фазы на трущихся металлических поверхностях, а также их коагуляция (ассоциатообразование) и десорбция с твердой поверхности в объем раствора. Диспергирование частиц дисперсной фазы происходит за счет увеличения растворяющей способности дисперсионной среды профилактического состава и обусловлено увеличением концентрации крекин-остатка, которое приводит к более быстрому росту содержания смол и полициклической

ароматики по сравнению с асфальтенами. При дальнейшем увеличении концентрации остатка от 10 до 50 % масс, диаметр пятна износа уменьшается до 0,460 мм, что свидетельствует о дальнейшем улучшении противоизносных свойств смазок. Аналогичная закономерность установлена для изменения диаметра пятна износа смеси легкого и тяжелого газойлей замедленного коксования (соотношении 1:1) в зависимости от концентрации вводимого КО в состав смеси с тем лишь различием, что, по-видимому, за счет более высокой ароматизованности дисперсионной среды – смеси газойлей замедленного коксования полученная экстремальная зависимость более сглажена.

Однако, увеличение содержания крекинг-остатка в смеси с газойлевыми фракциями вторичных процессов в соответствии с требованиями технических условий ограничивается такими показателями качества опытных образцов смазок, как уровень вязкости, плотность, температура застывания, содержание механических примесей и др. Поэтому, в результате проведенных исследований основных физико-химических свойств полученных лабораторных образцов были выбраны оптимальные составы профилактических средств с различной концентрацией остатка. Таким образом, введение определенного количества остатка в состав смазки на базе смеси газойлевых фракций термодеструктивных процессов во всем диапазоне исследуемых концентраций улучшает не только низкотемпературные и вязкостные характеристики получаемых составов профилактических средств, но и их смазывающие (трибологические) свойства.

Литература

1. Кондрашева Н.К. Исследования и разработка профилактической смазки Ниогрин для горнотранспортного оборудования / Н. К. Кондрашева, К. Е. Станкевич, С. В. Попова // Перспективы развития химической обработки горных ископаемых: Материалы конференции. – СПб, 2006. – С. 49.
2. Кондрашева Н.К. Улучшение низкотемпературных свойств судовых топлив с помощью сополимерных депрессорных присадок / Н.К.Кондрашева, Д.О. Кондрашев, С.В. Попова, К.Е. Станкевич, С.Д. Хасан Аль-Резк, Валид Насиф // «Нефтегазовое дело». – 2007. – №4. – С. 20.
3. Мархасин И.Л. Физико химическая механика нефтяного пласта. – М.: Недра, 1977. – 215 с.
4. Ольков П. Л. Поверхностные явления в нефтяных дисперсных системах и разработка новых нефтепродуктов: Автореферат. Дис. на соиск. учен. степ. канд. техн. наук (05.17.07). – Уфа, 1988. – 17 с.
5. Kondrasheva N.K. Refinery byproducts in dust suppression and the prevention of rock adhesion and freezing at mines/N.K. Kondrasheva, O.V. Zyrianova, E.V. Kireeva, A.S. Ivkin// Coke and Chemistry. – 2016. – №59 (9). – P. 338 – 344.

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ МОЛЕКУЛ НЕФТЯНЫХ АСФАЛЬТЕНОВ В ПРОЦЕССЕ ИХ СТУПЕНЧАТОГО ТЕРМОЛИЗА

Д. С. Корнеев

Научный руководитель д.х.н., профессор А. К. Головкин

Федеральное государственное учреждение науки Институт химии нефти СО РАН,
г. Томск, Россия

На сегодняшний день запасы легких нефтей в мире сокращаются, в связи с чем в качестве дополнительного источника углеводородов в добычу и переработку вовлекается нетрадиционное сырье – тяжелые и битуминозные нефти [1]. Переход нефтяной промышленности на тяжелое углеводородное сырье диктует необходимость создания эффективных технологий его переработки, в связи с чем в данной области широко ведутся научные исследования [4].

Основой подобных разработок должно являться детальное изучение химической природы смолисто-асфальтеновых компонентов, которые создают серьезные проблемы при переработке тяжелых нефтей [1]. Особое место в изучении структурной организации молекул асфальтенов занимает термический анализ, использующийся, как эффективный способ разложения молекул асфальтенов на фрагменты с последующим их анализом [5].

Исследования асфальтеновых веществ термическими методами позволили установить, что структурными фрагментами молекул асфальтенов являются как насыщенные и ароматические углеводороды, так и гетероорганические соединения [3].

Несмотря на это остаются открытыми вопросы, связанные не только с установлением качественного и количественного состава асфальтеновых молекул, но и с методическими подходами к получению экспериментальных данных, которые станут основой для объяснения химической природы асфальтенов.

Целью данной работы является исследование структурных изменений молекул нефтяных асфальтенов в процессе их ступенчатого термолиза.

В качестве объектов исследования использовались асфальтены, выделенные из тяжелой ($\rho > 934 \text{ кг/м}^3$), высоковязкой ($\nu_{50} > 31 \text{ мм}^2/\text{с}$), высокосернистой ($S = 2,0 \text{ \% мас.}$) нефти Усинского месторождения. Средняя молекула асфальтенов имеет молекулярную массу $1600 \pm 30 \text{ а.е.м.}$ и представляет собой 2 полициклических ядра, характеризующихся практически равным содержанием углерода в ароматических и нафтеновых фрагментах (табл. 1).